aThis Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

B49

2/9/1 CA SEARCH(R) (Dialog® File 399) (c) 2002 American Chemical Society. All rights reserved.

137311705 **CA**: 137(21)311705n PATENT

Cost-effective method for manufacture of cyclic polyester oligomers and polyesters

Inventor (Author): Honda, Keisuke; Ichikawa, Tomoko; Aoyama, Masatoshi

Location: Japan,

Assignee: Toray Industries, Inc.

Patent: Japan Kokai Tokkyo Koho; JP 2002317041 A2 Date: 20021031

Application: JP 2001120915 (20010419)

Pages: 8 pp. CODEN: JKXXAF Language: Japanese Class: C08G-063/81A

Abstract:

The oligomer-manufg. method includes using recycled solvents contg. .ltoreq.10% unreacted compds. Polyesters having high d.p. are economically manufd. by the method. Thus, linear ethylene glycol-terephthalic acid oligomer was cyclized in the presence of tetraisopropyl titanate in recycled .alpha.-methylnaphthalene contg. 2.5% unreacted compds. to give a cyclic oligomer. 80 parts of which was fed into an extruder with 20 parts PET chip and extruded to give PET having intrinsic viscosity 1.31. (Abstract ordered from CAS)

Section:

CA237003 Plastics Manufacture and Processing

Identifiers: polyester cyclooligomerization solvent recycling, cyclic PET oligomer manuf solvent recycling

Descriptors:

Polyesters, preparation ...

cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters Polymerization ...

cyclooligomerization; cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters

CAS Registry Numbers:

9022-20-2P 24968-12-5P 25610-17-7P 26062-94-2P cost-effective method for manuf. of cyclic polyester oligomers and polyesters 25038-59-9P preparation, cost-effective method for manuf. of cyclic polyester

oligomers and polyesters

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-317041 (P2002-317041A)

(43) 公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51) Int.CL'

識別配号

FΙ C08G 63/81 ターマコード(参考)

4J029

C08G 83/81

密査論求 未請求 論求項の數8 OL (全 8 更)

(21)出蘇番号

(22)出翼日

特額2001-120915(P2001-120915)

平成13年4月19日(2001.4.19)

(71)出題人 000003159

東レ株式会社

京京都中央区日本福室町2丁目2番1号

(72) 発明者 本田 金介

静岡県三島市4845書地 東レ株式会社三島

工場内

(72)発明者 市川 智子

前周県三島市4845書地 東レ株式会社三島

工場內

(72)発明者 古山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島

工场内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親状ポリエステルオリゴマーの製造方法、およびポリエステル製造方法

(57)【要約】

【課題】高重合度ポリエステルの製造において、従来公 知の製造方法に比べ、経済性が高められた環状ポリエス テルオリゴマーの製造方法。

【解決手段】ジカルボン酸成分とジオール成分をエステ ル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマー または直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴ マーを製造するに際して、環状ポリエステルオリゴマー を製造する反応倍から排出された反応溶媒の少なくとも 一郎を該反応僧に戻して繰り返し使用する際、反応密媒 に含まれる未反応物が10重量が以下であることを特徴 とする環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【論求項】】ジカルボン酸成分とジオール成分をエステ ル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステルオリゴマー または直鎖状ポリエステルから環状ポリエステルオリゴ マーを製造するに限して、環状ポリエステルオリゴマー を製造する反応治から排出された反応治媒の少なくとも 一部を該反応増に戻して繰り返し使用する際、反応溶媒 に含まれる未反応物が 1() 重量%以下であることを特徴 とする確状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【請求項2】仕込みモル比(ジオール成分/ジカルボン 10 酸成分)1.0~1.6でジカルボン酸成分とジオール 成分をエステル化反応をさせ得られた直鎖状ポリエステ ルオリゴマーを用いることを特徴とする請求項1記載の 環状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【論求項3】ジカルボン酸成分とジオール成分を連続重 台ブロセスでエステル化反応させることを特徴とする請 求項1または2記載の環状ポリエステルオリゴマーの製 造方法。

【論求項4】直鎖状ポリエステルを用いることを特徴と する詰求項1記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造 20 方法。

【論求項5】反応溶媒が、炭素数6以上の化合物である ことを特徴とする請求項1~4のいずれか1項記載の環 状ポリエステルオリゴマーの製造方法。

【論求項8】環状ポリエステルオリゴマーの平均重合度 が2~10であることを特徴とする論求項1~5のいず れか1項記載の環状ポリエステルオリゴマーの製造方

【論求項7】論求項1~6のいずわか1項記載の環状水 リエステルオリゴマーを環状ポリエステルオリゴマー用 30 触嫌と接触せしめて開環重合してポリエステルを製造す

【論求項8】ポリエステルがポリエチレンテレフタレー **ト** ポリプロビレンテレフタレート ポリブチレンテレ フタレートまたはこれらの共宜合物であることを特徴と する論求項7記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の爲する技術分野】本発明は、直鎖状ポリエステ ルオリゴマーまたは直鎖状ポリエステル、触媒及び反応 40 溶媒を用いた環状ポリエステルオリゴマーの経済的な製 造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえ に、根様用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の 分野で用いられている。なかでもポリアルキレンテレフ タレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性等に優 れ、好造に使用されている。また、その中でも、例えば 産業資材用途の機権には高い強度が要求されており、ボ リアルキレンテレフタレートを高分子量化することによ 50 なくて済むことが挙げられている。しかし、環状ポリエ

って概准強度を向上させる方法が提案されている。 【0003】一般にポリアルキレンテレフタレートは、 テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とアルキ レングリコールから製造されるが、高分子量のポリマー を製造する商業的なプロセスでは、溶融宣合を行った 後、固相宣合により高重合度化する方法が広く用いられ ている。しかしながら、固相宣台により高重合度化する 方法は以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を 有している。

【0004】例えば、固組重台を行うにはポリエステル チップの乾燥工程等の設備上のコストアップが大きく、 また。チョブの滞留時間が長いことから、その生産性を 大きく改善することが求められている。

[0005]とのような課題に対して、例えばW〇96 /22319号公報では、溶融状態にある宣台度5~3 5のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを、12 0~2 1 0℃で冷却し、ペレット化と同時に結晶化させ るか、または重合度5~35のペレット状の非晶質ポリ エチレンテレフタレートプレポリマーを120~210 ℃に急速に加熱して結晶化させたポリエチレンテレフタ レートプレポリマーを230~240℃で固相重合を行 う方法が提案されている。とれにより、溶融支権合工程 を省略して固钼重合を行うことで、設備費の低減を提案 している。 しかし、 ポリエチレンテレフタレートプレポ リマーを高量合度化させるためには、固相重合工程にて かなりの反応時間を有するため、従来の生産性を改善す るには不十分である。

【0008】一方、環状ポリエステルオリゴマーを用い た関環宣台反応が注目を集めている。例えば、マクロモ レキューズ (ブルネル、31 (4782)、1998) (Macromolecules(Daniel J. Brunelle, 31(4782), 199 あ)に掲載されている環状ポリエステルオリゴマーの関 環連合に関して、極めて短時間に高重合度化したポリマ ーが得られることを報告している。該報告においては、 ジオールと塩化チレフタロイルを原料に用いて立体障害。 のないアミン触媒存在下で結合させることによって環状 ポリエステルオリゴマーが調製されている。 しかし、ア ミン触媒及び塩化テレフタロイルのような腐食性の酸塩 化物を用いる従来法は、環境面で不利な塩化物を要求す ると共に、副生物のアミン塩の形成に関わって高価な再 循環段階を要求するので好ましくない。

【0007】また、特別平8-225633号公報に提 塞されている大環状ポリエステルオリゴマーは、低粘度 を示し、徹密な機能性プレフォームに容易に含浸し得る ことから複合対用のマトリクスとして注目されている。 また、大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリ マーよりもかなり低い温度で溶融し重合することから、 溶融流れ、宣合及び結晶化が等温的に生起し得るので、 熱的なりサイクルに要求される時間、軽費及び工具が少

初台重共ルモスエリホるならゆ!ーリをヒリモビリモ U木・イースをヒッチンココロアリ木・イースをヒッチ ベリキエリホブしち生おおま オーリをていをべいもと い本・イーフをとりそくつろロとい本・イーフをとりも ていちエリホる・1フれる・1用3、伯用がもつかな、幼門系 ーす。4、一ジカルボキシレートなどが挙げられる。本 1.41 (2+1x CDD4-2) X3-2 (1-74

けると単心等類く木小れい大声質の等類く木小はいく ヤキヘロセツ 、短く氷小たぐ就私質の等短くでいす 、麺 くといて 、 類く木小 たい就香 表の夢如く木小 たい人こ エワシー ・4、 カ、遊ぐ市れたなくしをでも、遊れをで ぐるい用いのる寄き水を木上じ木のされン【4100】 いおいて行道である。

一口のなべつコロとの半 'ヤーロのなべつまずの半 'ヤ ーロリタベクチエグ ブルーロリタベクチャヤキ~ ブー ロリンシャイントネ ノリーヤンンセケ メーキシンパロ と 、オーにじせいひきま 、おうしょれーキジ 、おま 、る

エのチひよは茹くホルセペキャの苧麺県、頬香息支(ぐ キイエペキャー8)ー4、炒合刈ペキャンの夢ルーにり なくりとはていれ 、ハーヒじをかそくごちま 、ハーヒじ とくひもとサキヘ プレーロじとくひきエビ プレービリと ていきエリホ ,利等結対応係れた人工の子び上は対ぐ木 て、類くないせ、類れをていた、麺ぐおぐてブしょん気 、られる智楽が夢れーしたといくせきへ口もは、人

あるの能未 10、0.3のもの上以 10が[n]対計 固の一个リ本おろれそスエリ本状駐車 はな 。るるうの **さるす玄奘ターケビリネルぞスエリ木灯取され(出名)** るい用き小で太エリ本状態直 、おおま 、�� (去A) るい 用ターケビリネルぞスエリ次別遊園される朝けより方図 れたスエのシルーホシュ婦ぐホルイシ 、おブンン出れ数 の 妹の一个といわれぞスエい池別録の脚系本【8100】 ・・ノス よて い合意共多等 4 影響対抗派 4 代え

する工程が必要としないため、経済的に好ましい。よっ 去組まれあれートンな健康、ブまる七些民以前台面は平 いしまで、おいめかる野多ってたり木木ぞんエリ七分原 、いな〉百つよる幼気合金は平の一マでいたいそんより *状的直を作る男でも知改み引いてスエ 、お合思い到で よる、「松川小子木仏出、六一。いしま刊い的答案、し 土庫は対象並みはよるよなく政が間部の方見がれぞえょ お合思い音でもの、1かけんチャム出の代表語べ事水木 な人代数ホートン 「プゴン」いしまなさな点域な価格録 **冰与ゴるい用ネーケビリセルやスエリ水光駐直るあ33周 Ob** 所るなもの、「~り、「本出れ手をお出の名款語く本れ **ホマト代数ルーキンの料で計多数及引水やたまのろれー** 「0017」まず、A法としては、ジカルボン牌とジャ 。さすらーマビリホルモスエリ米状態直多

> 消技់抹並がい用き合意財団 おげけいない用ままの手を 鄭谷丸京な西高、台部で行き査媒の小々たエリ水が角荷 掛ける、プトル、いなを配づるいてし下間を点さいてし 近い上向の平内はよごるもで型高さりよ点紙のホートで るれる主語ブ・ノは以野工次页の一マヒリネルぞんエリホ 状原 、お丁し阿以松高古灵立是弘コむささを政合きート たりたれぞスエリ地状駅 ,ののみるちつおよごる再まー マリホリ遺音宣高でよいろころい用ターケビリ卡ルぞん

宣領されて人工リ本状態直、000もるもつ好音で面彰原 される ゴ・ブル・ブ・ブル 国参校 江東海の針食調なで えの 木ト ロセヒリモ引動心気動動とミての破企来払、しかし、る **ホブのよるなしサ次型プリ合意領タルぞたエリ地別額** 直フトよいよごるサミ競争と製組合置到で及時的群市は なま合习的資実さ水と素値さ水をスエリルの状態直、 お おさざ端の一マビリト小をスエリ水光型大るいブルを裏 (1000) また、特別的は、おけられて、またがは、2000とでは、またがには、またでは、2000とは、2 。さるプセナ不利コるで善労多對資业な反對前對の

合意共、は1344冬木と中本のされコ、24ま【2100】 05 もつ代十不打いるす名が多姓的数、社会主、は1745から を用呼ままの予多数高点気点面音は粉筒と延上、おか虫 **衣る野子ーケビリオルモスエリ本状節でよぶろごるで**合

・ ふいてれる仏本はよこる例35代前野きょそ スエリル取合复高、さべ最背なでもの話士【8000】

マモリネルモスエリ水状節な硝칭野 , > 貞封玄主 , ブリ 所領す点でよわな以抗合の一ケビリネルぞくエリル対抗 の話土本的目の明系本【題覧さをふぐよし舟第本門系】 [0100]

で直端さーマビリネルテスエリ本状語 、ブリ炯コるで去 妹ターケビリネルモスエリ次出罪さべれそスエリ次別題 直おおまーマヒリ木小モスエリ米状態直式はる野せら多 JIJU) 小を木工多代加小一木いろ名加加(ホル代) 、1) 的目の即義本より延確【資子の必よるを免緊急監察】 [[100] 、るようのよるを規則す出方数域の一

れる施敏でもお出す直体の一マヒリネステスエリ地状 **歌るでも遊酵ふもごるなで不以於貴重0 [氷砂**丸灵未る 作集合习期的改灵、例らを用煮し返り料プリ裏当勢力灵 続多略一ようとなべの数路立页される出報さべ許力页よ

ておって、 独権、フィルム、ボトル等の成形品として用 ーマリルられち如合さへ利斯維封和派水やスエのきおげ まれートンび兵、お耶話出版派れぞえエの今却が主難く **ホ小はごお小そたエリホの形突本【恋法の放実の段系】** [0015]

会売館Cホルカマン会売ルーキジ 、お>し生がけよ、ブ の エセホ、H‐しいキホルカジビしをマキー 8、2‐ビレ キエリホ ノーコセクリチンコチメジンコツキヘロもぐ リホ・イーリをとしをくしまてい木 , イーしをてしそく しろロケじ木 ノーしをてつそくしゃエリホおえ円 より いつは利見ブレム水でスエリ水なでえのコ【6100】 いっとことが可能なものであれば特に周末はだい。 の仕込みモル比が1.1~1.5となる範囲であり、さ ちに好ましくは1.25~1.40となる範囲である。 【0018】本発明の目的において、経済的に環状ポリ エステルオリゴマーを製造するためには、ジカルボン酸 とジオールとのエステル化反応を行う際のジオール成分 /ジカルボン酸成分の仕込みモル比が1.0~1.6と なる範囲において、連続重合プロセスにおけるエステル 化反応が終了した時点の直鎖状ポリエステルオリゴマー を用いることが好ましい。ここで、途続堂合プロセスと は、従来公知のエステル化反応格、予備宣合格及び最終 10 ルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ 宣合語の3 檜以上からなるものであり、本発明におけ る。連続宣台プロセスにおけるエステル化反応が終了し た時点の直鎖状ポリエステルオリゴマーを用いるとは、 エステル化反応が実質的に終了するエステル化反応機を 経由したものでも良く、その後の予備重合檜を経由した ものでもよい。とこで、予備金合格における重備合反応 の方法は、従来公知のいずれの方法を適用しても良く、 例えば、反応物を昇温するとともに減圧して脱離してく るジオール成分及びその他の副生物等を除去しながら所 りに不活性ガスを吹き込み、重合度を高める方法等を適 用することができる。

【0019】また、ジカルボン酸とジオールとのエステ ル化反応を行う際のジオール成分/ジカルボン酸成分の 仕込みモル比が 1.0~1.6となる範囲において、連 統重合プロセスにおけるエステル化反応が終了した時点 の直鎖状ポリエステルオリゴマーの平均重合度は2~3 0であることが好ましく、より好ましくは2~10であ り、さちに好ましくは2.5~4.0である。よって、 好ましい直鎖状ポリエステルオリゴマーを得るために は、連続宣台プロセスにおけるエステル化反応信を採由 したものを用いることがより好ましい。かかる連続革合 プロセスに関しては、従来既知の溶融重縮合工程を行う 連続電台装置において、エステル化反応格と予備重合格 との間の反応物移液配管に分岐管を設置しておき、ギア ポンプ等にて移波量を制御する方法をとっても良く、ま た、環状ポリエステルオリゴマーの製造に関するプロセ スのための連続重合プロセスにおいてエステル化反応を 行っても良い。

【0020】本発明では、環状ポリエステルオリゴマー 40 を合成開始までの任意の時点で反応系へ従来公知の役々 のエステル化触媒を添加せしめることで、さらにエステ ル化反応の反応速度を向上させ、より経済的に反応を進 行せしめることができるが、エステル化放媒を添加せず にエステル化反応を行っても、従来公知の環状ポリエス テルオリゴマーの製造方法に比べ経済的に優れているた め、特に限定されない。具体的なエステル化粧媒の化台 物としては、エステル化触媒能を有することが知られて いるスズ化合物及び/またはチタン化合物が好ましい。 なお、環状ポリエステルオリゴマーを合成開始までの任 50 造に用いられる反応溶媒及び環化験媒に関して、例え

意の時点とは、ジカルボン酸とジオールのスラリー調製 時及びエステル化反応工程における任意の時点を指す。 【0021】スズ化台物としては、ジブチルスズオキシ ド、塩化第一スズ、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、 モノブチルヒドロキシスズオキシド等が挙げられる。こ れらスズ化合物には、複数のスズ化合物分子が会合した。 り、若干の変化を伴ってオリゴマー化したものも含むこ とができる。

【0022】また、チタン化合物としては、テトラブチ スチアリルチタネート、シュウ酸チタニルカリウム、シ ュウ酸チタニルリチウム等が挙げられる。 特にその中で も、チタン化合物を主たる金属元素とする複合酸化物及 びチタン化台物を主たる金属元素とするキレート創合有 化合物が好ましい。 ここで、チタン化合物を主たる金属 元素とする複合酸化物とは、例えばチタンアルコキシド 化合物と、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、ゲル マニウム等のアルコキシド化合物から配位化学ゾル・ゲ ル法により製造されるが、特に限定されるものではな 走の重合度まで高める方法や、反応系を減圧にする代わ 20 い。また、チタン化合物を主たる金属元素とするキレー ト剤含有化合物とは、例えばエチレンジアミン4酢酸、 ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ジエチレントリアミン 5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、クエン酸、マ レイン散またはこれらの混合物等のキレート剤を含有す るチタン化合物であるが、特に限定されるものではな

> 【0023】なお、エステル化触媒の添加量は、得られ るポリマーに対して金属重量で、0.0001重量%~ 0. 2 宣量%であることが、エステル化反応の反応速度 30 及び最終的に得られるポリマーの色調の点から好まし く、0、0005重量%~0、1重量%であることがさ

【0024】一方、B法としては、直鎖状ポリエステル を従来公知の方法により製造しても良く、また回収ポリ エステルを用いても良い。

【0025】本発明において、上記直鎖状ポリエステル オリゴマーまたは直鎖状ポリエステルを用いれば、環状 ボリエステルオリゴマーの製造方法に関しては、 従来公 知の方法にて行っても良いが、環状ポリエステルオリゴ マーを製造する反応槍から排出された反応溶媒の少なく とも一部を放反応槽に戻して繰り返し使用する必要があ る。この機、反応溶媒に含まれる未反応物が10重量% 以下であることが環状ポリエステルオリゴマーの収率及 び経済性の点から必要である。 より好ましくは5 重量% 以下であり、さらに好ましくは3章型%以下である。な お、反応溶媒に含まれる未反応物とは、原料であるジカ ルボン酸成分、ジオール成分及びそれらの副生物や、直 鎖状ポリエステルオリゴマーを指す。

【0026】ここで、環状ポリエステルオリゴマーの製

~3均労合意料平の~~とした小でスエリ本分詞かれる 料、パキ、るいア人合かーマンリャルぞスエリ木州雑造 9、好来しくは5米以下、さちに好ましくは2外以下の はうふ合きーケビリも小そスエリ本別前直の不以200 1 却一个亡い木水やスエリ本知証される野、コさち、よ %以上の検点。さらに好ましくは80%以上の検底であ あるが、多くの場合60%以上の利益、好ましくは70 ブ幹科习的資実、おーマヒリネルモスエリホ状罰されち 【0030】本発明において、A法またはB法から製査

ふーマビリャルそスエリホ出駅コルモスエリ本状的直却 ゴキーマヒリヤルぞスエリ壮壮駐車 、ゴキ【1600】 .0

よりなお風味も同わいようせ合

し関い音舞の小やスエリホるよい合意影開ぶり用きーマ たりまみそスエリ本状点 ,プいは31即兵本【5600】

。いなれる重別の詩、〉見るファテ プン当六のは公来がわれなしも無難と拠組用ーケビリト れそスエリ本状類まーマヒリネれそスエリ本状類 、対ブ

P. 33 (3284), 2000) (Nacromolecules(3 ーE) スーエキリチロセケ 、31ま より点もフィ川ブし る数納用ーマビリ木小モスエリ本状類多数量ごをそ対距 Of #C70744k[2 . 2 . 2]D623+4+-1-4 キャリイーア ,る ,らールキャーカー (セキイケー!) - 「おかまーーキをも(くつコロケーを、「ールキャン ロバンー1, 3ージオキシチキキート、ピス(2, 2-てれそととって 、Sー(ルチヒー!) ーセ 、るいてはち 実践でお食く、特隅平8~253573号公報はて建業 ブノム数無用ーケビリセルそスエリ水分詞ふれそスエイ 一キをそび気付合引入人慰育の針合さいプれ名姓紀以降 報 第5214158号公報及び第523161号公報

おの子、いんかのよるで引夫格一却知知、 よるを立符か 所呼下なくものン、めぶるよう社交ほうし状い状的不の 封箍る朝み合き砂水県のうじ兵銀く木丸なコじ並む合か ルオリゴマー中に含まれる不純物、特に木、ヒドロキシ **それエリ本状類、お数量のさける、合称いなむりも終置** 直1000、0は重成時よいしまないさられることもで X貴重を、0~%量直100、0、7しまなる心点の丸 み 起、きか合動されら野、パキ。4.1臭むてせち出形き砂点 合直の一マリ木るで筑土び灰力数式式の合置照轄、はら ゴるおすが豊富!~秋貴章1000.0 で豊直婦子丁 し状コーマヒリヤルをスエリ地分詞よい用 、打造試出の 数量用ーマビリホルモスエリ北状却 , ゴキ【4600】 よいなれち本別37計 , 2点よブい用ブしる蜘蛛用ーマセ **リャルモスエリル別罰き耐合引えマスコゼ互耐合引くま** キンてらいてれる結構の ((0005 ,(Ne25)EE ,AuoY .H r

わは30合意意間の一マビリヤルモスエリ水状質、さゆら の

ゴるなる暗一の芸訓末ーマリ本体数量、合即になりよが

宣章Ⅰ以宣山沿、3大ま。るおはちろるすでおれる影は一

ケリホリ利があ合重 、いぶっない全流不必合意取問 .果

・さいてし来型タシンさい あつさ~21/2/4 よりはよいくしょう 10 10であることが呼ばしく、より好きしくは2~5であ **ルキセミイモおふまび兵 , 砂合小木木料ぎてしる製剤**小 京、多数台川流水川州なぐよの参小ニェで小を一号かは1 33号公報では、ライルヤブしる総合の12、北方路公長66 8 3 2 2 - 8 平関特 、3 末 、 よいブし告辞ふっことい用 ダイーキをキルソロアントライチブしる製剤引責 、多く **リセヒナルキト- | ブレム散放立灵 , おういはご出た効** 合の一个ヒリヤルぞんエリ本知识よりブバミ辞群が(C 67) (PolymerLetters(F. Lynn Hamb, 5(1057), 196 61 (L901) 9 'LCV) X-81-46# #1

気のされきび気砕合力流水力労なぐもの等くたそせきへ ,リニェヒルモーモリ ,リニェヒルモーセン ,リニェヒ ナルキトセータ 、S 、とりたともれキトセーア 、I 、と 1. 2-4447447 1, 4-544444-5 .V JをCナバキト- 1、対in的計具、dを5付合当の土以 り 「焼荒炭、 おくしまなみらちょいしまれんとこともワ 教合力の土以る技権数 、るはちつる・1アリ底は土向の率 かなしころもつ 配落さい 北京戦の ルーヤン されち 土曜プ いは39日工300~マヒリヤネモスエリ北北郡 おかし と数許方成るれる4月175円条本、ファム【700】

直端の一マヒリネルモスエリ水状扉 , 31ま【8200】 、0、>しまわら中点の封着到び反复返方式の面页小原 、他もつるもつ米里高く~米里直10、0、7日重国会 プリゼンーマヒリホルモスエリ水状原さで放主 、約里瓜 本の製金とからものではない。また、現代製場の経 見わけい用多等イーネセキビキに小マミイモおぶまび瓜 、「「は合う」大人財育おブレン散焼り頭、ゴキ【8200】 。い見ないたい用き数合

使用するか、または、精留塔を経由することにより熱反 し趾で掛てし気以前の反抗主主の子お合即さんで下以※ 宣軍0 1 心性の反赤るれま合い中勤的力反抗は1数部力反 ふれち大紹、アンコ、るちではちこる男子一でたり木小 **そスエリ本状節 、すちごるす噂Rる《砂台北流水小炎の** 等くせキヘ ,アムコるで由野き類以地大和此前・断代か 双る作業合い中級高、アムコるで加索法的合引素水引規 の等くセキヘ 、J 強盗い計出市内国ブいは、元さした領 多数帝方及 、 し落苦い針去斜製寄を炒力及される得 、 〉 J 生Fite間部 S ~ 8 、O お間神留祭代平の計立豆雄 。C 行き知合いよりスサロマ合直駐島却がまたサロマ合意 先年67、,>点均中心用多数触引帮心反数否立员の猛土 、乙酰茲コ智力東の数合一ケビリャルキスエリ本批劃を 株式京が作る直端され法日おか生出A 、お丁し間31出さ

い計立反抗 、しいか、よさ用刺し返り殺了し勇马皆力反

抗プレンア以後重重の1多砂カ豆未るれまとい中製容力

る成長反応を阻害するため、量合度の低いポリマーが得 ちれたりする.

【0035】本発明において、環状ポリエステルオリゴ マーと環状ポリエステルオリゴマー用触媒との接触に関 しては、160~320℃の範囲内の温度で行えば良 く、環状ポリエステルオリゴマーの溶解性を高めるた め、溶酎状態にある熱可塑性ポリマーと混合し、重合を 行っても良い。熱可愛性ポリマーとしては、付加重合系 であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニ ル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フゥ素樹脂、 ポリメタクリル散メチル等、 宣宿台系であるポリアミ ド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレン オキシド等、重付加系であるポリウレタン等、開環重合 **系であるポリアセタール等があり、その中でもポリエス** テルが好ましい。特にその中でも汎用的に用いられてい るポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフ タレート、ポリプチレンテレフタレート、または主とし てポリエチレンチレフタレート、ポリプロピレンチレフ タレート、ポリブチレンテレフタレートからなるポリエ ステル共宣台体が好ましい。

【0036】また、環状ポリエステルオリゴマーと溶融 状態にある熱可塑性ポリマーとを混合する場合、連続重 台プロセスにおける予備重合相または最終宣合語を採由 したポリマーに対して、該反応権と関環重合反応権の関 の反応物移液配管に静的混合装置を設置しておき、抜装 昼の直前に分岐管を通じて環状ポリエステルオリゴマー を供給する等の方法をとっても良い。また、連続重合プ ロセスにおける最終重合権を経由しチップ化した熱可塑 性ポリマーまたは既存のチップ化した熱可塑性ポリマー と環状ポリエステルオリゴマーを押出標にて溶融混合し 30 ても良い。ここで、押出権は特に限定されるものではな いが、従来公知のものとして、1軸型混練機、2軸型混 様権、ベント付き混様装等が挙げられる。

【1)037】本発明において、環状ポリエステルオリゴ マーと溶融伏勢にある熱可塑性ポリマーとを混合する場 台、得られたポリエステルの固有粘度は0. 65以上で あることが好ましく、より好ましくは0.70以上の高 宣合度ポリエステルである。

【0038】また、本発明において、耐熱性の向上や色 に対して任意の時点で、従来公知のリン化合物やコバル ト化合物を添加しても良い。また、本発明において、必 要に応じて公知の化合物。例えば健消しのための無機粒 子、酸化防止剂、断热材、带電防止剂、紫外摄吸収剂等 を添加、含有しても良い。

【0039】上記したように、本発明は、環状ポリエス テルオリゴマーを製造する反応給から排出された反応格 雌の少なくとも一部を誌反応槽に戻して繰り返し使用す る際、反応治媒に含まれる未反応物を10章量外以下に して環状ポリエステルオリゴマーを製造することで、従 50 ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は1.31であ

来公知の固相重合プロセスや開環重合プロセスよりも経 済的に高量合度ポリエステルを得ることが可能となる。 [0040]

10

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明 する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測 定した。

- (1) ポリマーの固有粘度〔7〕 オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定し
- (2) 反応溶媒中の未反応物の定量 液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の 低重合体ピーク面積の比率 (UV吸収基準:%) から算 出した。
 - (3) 環状ポリエステルオリゴマーの純度及び平均重合 液体クロマトグラフにおいて、予め同定した各重合度の 低金合体ピーク面積の比率 (UV吸収基準:%) から拝 出した。

【0041】実施例1

- 20 主として第1エステル化反応格、第2エステル化反応格 及び重縮合反応後の3つの反応倍からなる連続重合装置 において、予めテレフタル酸16.6重量部とエチレン グリコール8、2 盒量部を撹拌、調製したスラリーを2 3.8章量部/時の供給速度で第1エステル化反応槽に 供給した。第1エステル化反応槽での平均滞留時間は3 時間50分、反応温度250℃、反応圧力1.013× 10'Paであり、得られる反応物の平均重合度は3. 0であった。この直鎖状ポリエステルオリゴマーを製造 する工程を工程しとする。
- 【0042】この反応物を迫続的に抜き出し、環状ポリ エステルオリゴマー合成の反応槽に送波した。この反応 桔では、反応溶媒として未反応物が2.5重量外含有さ れている回収αーメチルナフタレンを、触媒としてテト ライソプロピルチタネートを用いた。該反応枠の平均滞 留時間は50分であった。得られた反応物を溶媒除去檜 に送波し、α-メチルナフタレンを除去した後、続いて 固体折出槽に送波し、ヘキサンを添加することで、溶媒 中に含まれる反応物を析出させた。得られた混合物を、 逸心分離・流動床式乾燥機を経由するととで、ヘキサン 調の改芸を目的として、最終的に得られるポリエステル 40 から分離し、環状ポリエステルオリゴマーを得た。この 環状ポリエステルオリゴマーを製造する工程を工程2と する。なお、反応容職として用いたαーメチルナフタレ ンを回収し、反応格に戻した。
 - 【0043】さらに、この反応物を追続的に抜き出し、 別途製造したポリエチレンテレフタレートチップを混合 比がオリゴマー/ボリマー=80/20となるように2 輪押出機に供給した。なお、2輪押出機に、開環重合験 雄としてテトライソプロビルチタネートを添加した。 こ の2軸押出級の平均滞留時間は10分であり、得られた

った。この閉環重合によりポリエステルを製造する工程 を工程3とする。

[10044] 工程2以降に要した平均滞留時間は1時間であり、経済的に高重合度のポリエステルを製造することができた。

[0045]実地例2

実施例1中の工程1における直鎖状ポリエステルオリゴマー合成のかわりに、ポリエチレンテレフタレートを原料として、環状ポリエステルオリゴマー合成を行った。工程2おける反応容嫌として、未反応物が3.9重益%10含有されているmーテルフェニルを用い、工程3におけるオリゴマー/ポリマー混合比、ポリマー及び触媒の種類を変更する以外は実施例1と関様にしてポリマーを重台した。

【0046】得られたポリマーの固有払度は1.01、 工程2以降に要した平均滞留時間は1時間50分であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

[0047]実施例3

出発原料としてポリブチレンテレフタレートを用い、反 20

応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例』と同様にして ボリマーを宣合した。

【0048】得られたポリマーの固有粘度は1.12、 工程2以降に要した平均滞留時間は2時間であり、経済 性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。 【0049】実施例4

出発原料としてプロピレングリコール及びテレフタル酸 を用い、反応溶媒、触媒等を変更する以外は実施例1と 同様にしてポリマーを重合した。

[0050]得られたポリマーの固有拡度は1.05、 工程2以降に要した平均滞留時間は1時間10分であり、経済性に優れた時間内にポリマーを製造することができた。

[0051]比較例

本発明外の未反応物を含有した反応溶媒を用いて環状オリゴマー台成を行ったため、最終的に得られるポリマー の重合度は低いものとなった。

[0052]

【表1】

13

			114901	实施例3	来版例3	実監例4	比較例
上面 1 (点面状 1977~仓戌 ************************************	反表	成年(5.1-4/9.2447) 廃棄たは5.3333) 住込みむ比 時間** (田県X)	151-34 13-4 /31-73-58 1. 3.3 12. 5.2	\$' 91542547 94-4 ——————————————————————————————————	4.17 fb3fb7 1-4 -	ブペ*b>9 知-4 /9b94階 1. 35 TBT	15625-93-6 /35736隆 1.80 在心
χ∓ル間)		村友藤郎和豆	3:50	ı	1	0. 030 4:30	4:10
		(4:4) プロセス形式	海铁单合	ı	1	n' 对集 台	ドゲ重合
工程 2 (現状 17)7 - 合成)	政条件件	務課 情報: 中均部國際問 (時:公)	0 : 50	#-#772-# TPT 1:30	a-3487465 MBO 1:50	1:00	478757 MBO 2:30
	反応報	反応指揮中の未反応制 (重量X)	2. 5	3. 9	6. S	6. 5	2 1
	题 数 数 数 数 数 数 数	限状497° 4・紅皮(四島5) 原状897° 4・平均国合偶	98 3. 0	9 5 4. 5	9 6 5. 9	90 2.6	402.3
八龍3 (高温調の 東たび開発 中)	反亲	497 下/4 94-比 (4 97-程) 除媒** 平均勝留時間 (48:分)	80/20 PET TPT 0:10	70/30 PBT MBO 0:20	60/60 PET TPT 0:10	30/70 PPT TPT 0:10	60/40 PET MBO 0:30
	がリマ	ポリマーの固有粘度	1.31	1. 0.1	1. 12	1.05	0. 54
工程 2 以降德国時間合計 (時:分)	四年四	合計(時:分)	1:00	1:50	2:00	1:10	3:00
+164:18	Tate	*1 勉強:TB丁=#キラプチムチタキータ、MBO=モンプチムヒピロキシスズオキシビ、TPT=チトライクア゙ロピメチタキート。	UT fort obsu	T#W. TP	・エーチトライツアロ	. H34-1.	

【0053】 *製造方法により、従来公知の製造方法に比べ、より経済 【発明の効果】本発明の環状ポリエステルオリゴマーの* 的に高重台度ポリエステルを得ることが可能となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 43029 AA03 AB04 AC01 AC02 AC04 BA02 BA03 BA04 BA05 BA08 BA09 BA10 B007 BF09 BF25 CA02 CA06 CB05 CB06 CB10 CC05 CD00 JB023 JB043 JF251 JF371 KE03 KE07 LA02 LA05